

© WPI / Thomson

- AN - 2003-407189 [39]
- TI - **Flame** retardant for **flame** retardant resin composition contains polyorganosiloxane component and/or phosphorus-containing vinyl-polymer component
- AB - **NOVELTY** :
 A **flame** retardant contains polyorganosiloxane component and/or phosphorus-containing vinyl-polymer component.
- **DETAILED DESCRIPTION** :
 An **INDEPENDENT CLAIM** is included for **flame** retardant resin composition containing the **flame** retardant and thermoplastic resin and/or thermoplastic elastomer.
- **USE** :
 For **flame** retardant resin composition.
- **ADVANTAGE** :
 The **flame** retardant has low phosphorus content and excellent **flame** retardance.
- **ORGANIC CHEMISTRY** :
 Preferred Composition: The **flame** retardant also contains polyalkyl methacrylate component. The **flame** retardant contains a **graft** copolymer which carries out **graft** copolymerization of vinylic monomer(s) with respect to polyorganosiloxane component, phosphorus containing vinyl-polymer component and polyalkyl methacrylate component.
- **EXAMPLE** :
 Tetra ethoxysilane(in weight parts) (2), gamma -methacryloyl oxypropyl dimethoxy methylsilane (0.5) and octamethylcyclotetrasiloxane (97.5) were mixed to obtain siloxane mixture (100). Emulsification was performed following addition of distilled water (200) containing dissolved dodecylbenzene sodium sulphonate (1) and dodecylbenzene sulfonic acid was dispersed. The mixed siloxane (100) was then added and 5 minute pre-stirring was performed at 10000 rpm to obtain organosiloxane latex. The liquid mixture was heated for 5 hours by 80[deg]C, and left at 20[deg]C. pH of the latex was neutralized to 7.4 in sodium-hydroxide aqueous solution. Polymerization was completed and polyorganosiloxane latex was obtained. The obtained polyorganosiloxane had a polymerization degree of 89.5 mass%. The average particle diameter of the polyorganosiloxane was 0.16 μ m. After solidification the latex was dried by isopropanol. The obtained solid substance had a gel content of 91.4 mass%. Distilled water (120), boric acid (0.36), sodium carbonate (0.36) were added to the flask and nitrogen substitution was carried out with temperature raise to 70[deg]C. A liquid mixture of (diphenyl-2-methacryloyl oxyethyl phosphate) of phosphorus containing methacrylates (10) and diisopropyl benzene hydro peroxides (2.2) was prepared. The liquid mixture was made to permeate the polyorganosiloxane particle. Subsequently the liquid mixture of ferrous sulfate (0.002), disodium-ethylenediaminetetracetate salt (0.006), Rongalit (0.26) and distilled water (5) was prepared and radical polymerization was started. After maintaining for 3 hours at 70[deg]C, polymerization was finalized, and composite rubber latex was obtained. Partial extraction of the latex was carried out and composite rubber having average particle diameter of 0.22 μ m was obtained. Diisopropyl benzene hydro peroxides (2.2) and methylmethacrylate (10) liquid mixture was dropped into the composite rubber latex in 15 minutes at 70[deg]C. **Graft** polymerization to composite rubber was finalized. The polymerization degree of methylmethacrylate was 96.4 mass%. The obtained **graft** copolymer latex was dropped in hot water (200) containing calcium acetate (5 mass%). After solidification, isolation, washing and drying for 16 hours by 65[deg]C were performed. The powder-form composite rubber (96.9) was obtained. Pyrone S2000F polycarbonate (100) and the obtained copolymer (10) were reacted to obtain the **flame** retardant resin composition which had excellent **flame** retardance according to UL94 V and an izod impact strength of 620 J/M.
- IW - **FLAME** RETARD RESIN COMPOSITION CONTAIN COMPONENT PHOSPHORUS VINYL POLYMER
- PN - JP2002294241 A 20021009 DW200339
- IC - C09K21/14; C08L101/00; C08L33/10; C08L43/02; C08L51/08; C08L83/04
- ICAI - C08L101/00; C08L33/10; C08L43/02; C08L51/08; C08L83/04; C09K21/14
- ICCI - C08L101/00; C08L33/00; C08L43/00; C08L51/00; C08L83/00; C09K21/00
- MC - A04-A A06-A00B A07-A04F A08-F A08-F03
- DC - A14 A26 A84 A95

PA - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD
IN - ITO K; MIURA T; SHIGEMITSU H; SHISHIDO K
AP - JP20010103536 20010402
PR - JP20010103536 20010402

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-294241

(P2002-294241A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 21/14

C 0 9 K 21/14

4 H 0 2 8

C 0 8 L 33/10

C 0 8 L 33/10

4 J 0 0 2

43/02

43/02

51/08

51/08

83/04

83/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2001-103536(P2001-103536)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(22) 出願日

平成13年4月2日 (2001.4.2)

(72) 発明者 三浦 崇

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 穴戸 耕一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤および難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー等の樹脂に対して高度な難燃性を付与することが可能な難燃剤を提供する。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン成分 (A) と、リン含有ビニル系重合体成分 (B) とを組み合わせ、難燃剤を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオルガノシロキサン成分 (A) と、リン含有ビニル系重合体成分 (B) とを少なくとも含む難燃剤。

【請求項 2】 ポリオルガノシロキサン成分 (A) と、リン含有ビニル系重合体成分 (B) に対して、1 種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体を含む請求項 1 記載の難燃剤。

【請求項 3】 更にポリアルキル (メタ) アクリレート成分 (C) を含む請求項 1 または 2 記載の難燃剤。

【請求項 4】 ポリオルガノシロキサン成分 (A) と、リン含有ビニル系重合体成分 (B) と、ポリアルキル (メタ) アクリレート成分 (C) とに対して、1 種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるグラフト共重合体からなる請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃剤。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の難燃剤と、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを含む難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた難燃性を付与することが可能な難燃剤；および熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー等の樹脂と、該樹脂に配合されてなる難燃剤とを少なくとも含み、且つ優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】家電 (家庭用電化製品)、OA 機器、建材部品および車両部品を始めとする広範な材料、部材、部品等に使用される種々の樹脂 (例えば、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー) に対しては、火災等の発生の防止、火災時の延焼による火災拡大の防止等の観点から、通常、一定レベル以上の難燃性が要求される場合が多い。

【0003】PL 法 (製造物責任法) の近年における施行とも相まって、火災時の延焼による火災拡大を防止するために、樹脂の難燃性に関しては、年々高い水準が要求されるようになって来っており、このような難燃性向上の要求に応えるために、これまで多くの難燃剤の研究・開発がなされてきた。従来より、これら熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーに難燃性を付与する方法としては、大別して、ハロゲン系難燃剤を添加する方法、リン系難燃剤を添加する方法、シリコン系難燃剤を添加する方法および多量の金属水酸化物を添加する方法が一般的に使用されて来た。

【0004】しかしながら、ハロゲン系難燃剤を含む熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーは、燃焼時や熱分解時に腐食性ガスや有毒性ガスを発生したり、ハロゲン系難燃剤の難燃助剤として使用されるアンチモン化合物が有毒性である等の問題点を有している。他方、リン系難燃剤を含む熱可塑性樹脂および／または

熱可塑性エラストマーは、燃焼時に発煙しやすく、リン自身が環境負荷の高い物質である等の問題点を有している。

【0005】また、シリコン系難燃剤に関して、ポリオルガノシロキサン等のケイ素化合物は、燃焼時に腐食性ガスや有害性ガスを発生せず、環境負荷の小さい環境調和型難燃剤として検討が進められてものがあるが、通常、シリコン系難燃剤の難燃性付与効果は不十分であることが多い。更に、金属水酸化物は、難燃性付与効果が比較的低く、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーに難燃性を付与する場合には多量の難燃剤の添加が必要である。このように多量の金属水酸化物を熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーを始めとするマトリクス (母材) たる樹脂本来の物性を低下させたり、成型品の表面外観を損なう可能性が高い等の問題点を有している。

【0006】これら従来型の難燃剤が有する問題点を解決する目的で、最近、種々の新規な難燃剤が研究・開発されている。例えば、特公平 3-48947 号公報には、熱可塑性樹脂、シリコン、第 IIA 族金属塩、シリコン中に可溶性でありかつ該熱可塑性プラスチックに難燃性を付与するために有効なシリコン樹脂からなる難燃性組成物が開示されている。また、特開昭 64-4656 号公報には、熱可塑性樹脂、シリコンオイル、シリコン樹脂、ヒンダードアミン系化合物からなる難燃性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらの場合には、添加するシリコン樹脂の熱可塑性樹脂中での分散性が不十分であり、また難燃性が実用上十分な水準ではない。加えて、前者たる特公平 3-48947 号公報の実施例においては、成型品の表層剥離が報告されている。

【0007】他方、特公平 6-43558 号公報には、熱可塑性樹脂、シリコンオイル、シリコン樹脂、およびリンおよび窒素の両方とも含む化合物からなる群から選択されたガス発生剤、またはリン含有化合物と窒素化合物との混合物であるガス発生剤からなる難燃性添加剤からなる、難燃化された樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この場合には難燃性が実用上十分な水準ではない。

【0008】また特開平 7-33971 号には芳香族 PC (ポリカーボネート)、PS (ポリスチレン) 系樹脂、ABS 系樹脂から少なくとも 1 つ以上選ばれる熱可塑性樹脂 100 質量部 (以下、単に「部」と記載する場合がある) に対して、難燃剤 1～30 部、難燃助剤 1～20 部、微粉末シリカ 0.1～20 部、シリコン樹脂 0.01～20 部、シリコンオイル 0.01～20 部を配合してなる難燃非滴下性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この公報の実施例において用いられている難燃剤はハロゲン系であるため、環境上好ましくない。

【0009】上記したように、従来の難燃剤は、いずれも熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー等の樹脂に対する難燃性付与に関して、ある程度の効果があるものの、近年に見られるOA機器あるいは家電部材等のハウジング用途における機器の軽量化、薄肉化あるいは形状の複雑化に伴う、実用的に充分な難燃性および成形加工性という面からは充分な水準ではない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来の難燃剤の欠点を解消することができる難燃剤、およびこのような難燃剤を含む難燃性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー等の樹脂に対して高度な難燃性を付与することが可能な難燃剤；およびこの難燃剤と、樹脂（例えば、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマー）を含む難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ポリオルガノシロキサン成分（A）と、リン含有ビニル系重合体成分（B）とを少なくとも含む難燃剤が提供される。本発明の難燃剤は、更にポリアルキル（メタ）アクリレート成分（C）を含んでいてもよい。また、本発明の難燃剤は、ポリオルガノシロキサン成分（A）と、リン含有ビニル系重合体成分（B）（または、更にポリアルキル（メタ）アクリレート成分（C））に対して、1種以上のビニル系単量体をグラフト重合してなるグラフト重合体を含むこともできる。

【0012】本発明によれば、更に上記した種々の態様の難燃剤と、熱可塑性樹脂および／または熱可塑性エラストマーとを含む難燃性樹脂組成物が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に具体的に説明する。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

（難燃剤）本発明の難燃剤は、ポリオルガノシロキサン成分（A）と、リン含有ビニル系重合体成分（B）とを少なくとも含む。本発明においては、これらの成分

（A）および（B）が難燃剤中に共存していれば足り、その共存の態様（例えば、混合物、含浸物、化学的結合、コポリマー等）は、特に制限されない。したがって、本発明の難燃剤は、成分（A）たるポリオルガノシロキサンラテックス、成分（B）たるリン含有重合単量体ラテックス（更には、必要に応じて後述する成分

（C）たるポリアルキル（メタ）アクリレートラテックスをそれぞれ混合し、これを凝固し、固形分を回収した混合物ないし組成物であってもよい。

【0014】難燃剤からのリン含有ビニル系重合体成分（B）の分散性を向上させる点からは、成分（A）および（B）は、それらが（直接に、または他の成分を介し

て）化学的に結合していることが好ましい。本発明において、ポリオルガノシロキサン成分（A）とリン含有ビニル系重合体成分（B）の量比としては、成形性、耐衝撃性、難燃性の点から、（両成分の合計量が100質量%として）リン含有ビニル系重合体成分（B）の下限は5質量%以上が好ましく、上限は90質量%以下が好ましい。更には、リン含有ビニル系重合体成分（B）の下限は10質量%以上であることが好ましく、上限は70質量%以下であることが好ましい。

（ポリオルガノシロキサン成分（A））ポリオルガノシロキサンは、オルガノシロキサンを構成単位とするポリマーである。構成単位たるオルガノシロキサンの構造（例えば、脂肪族および／又は芳香族、直鎖状、環状、網状）、ないしポリオルガノシロキサンの構造（例えば、ホモポリマー、コポリマー、およびコポリマーの種類）、分子量等は特に制限されない。

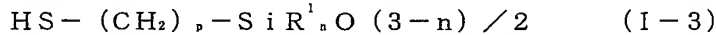
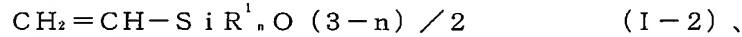
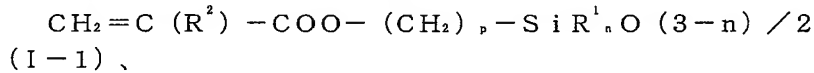
（成分（A）の好ましい調製法）本発明の難燃剤を構成するポリオルガノシロキサン成分（A）は、例えば、以下に示すオルガノシロキサンおよび架橋剤（I）を用いて乳化重合により好適に調製することができる。この際、更にグラフト交叉剤（I）を必要に応じて併用することもできる。

【0015】オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体を好適に用いることができ、更には3～6員環の環状体を好適に用いることができる。このようなオルガノシロキサンとしては、例えばヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等を挙げることができる。これらは単独で、または必要に応じて2種以上混合ないし組合せて用いることができる。

【0016】これらの環状オルガノシロキサンの使用量は、ポリオルガノシロキサン成分（A）中に、（環状オルガノシロキサン自体を含むポリオルガノシロキサン成分（A）の全量を100質量%として）環状オルガノシロキサンの下限として30質量%以上であることが好ましく、更には70質量%以上であることが好ましい。上記ポリオルガノシロキサン成分（A）の調製の際に、必要に応じて併用できる架橋剤（I）としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤が好ましい。このようなシラン系架橋剤としては、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を用いることができる。これらのシラン系架橋剤の中でも、特に4官能性の架橋剤が好ましく、中でも特にテトラエトキシシランが好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサン成

分(A)中、そのポリオルガノシロキサン成分(A)の質量(架橋剤を含まない質量)を基準として0.1~30質量%であることが好ましい。

*



(各式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、またはフェニル基、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 n は0、1または2の数を示し、 p は1~6の数を示す。)で表わされる単位を形成し得る化合物等を用いることができる。

【0017】式(I-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンはグラフト効率が非常に高いため、より効果的なグラフト鎖を形成することが可能であり、得られるグラフト化体の耐衝撃性発現の点で有利である。式(I-1)の単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシシロキサンのうち、メタクリロイルオキシシロキサンが特に好ましい。メタクリロイルオキシシロキサンの具体例としては、 β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシラン等を挙げることができる。

【0018】グラフト交叉剤の使用量は、ポリオルガノシロキサン成分(A)中、そのポリオルガノシロキサン成分(A)の質量(グラフト交叉剤を含まない質量)を基準として0~10質量%であることが好ましい。

(成分(A)および(B)の共存の好ましい態様)ポリオルガノシロキサン成分(A)とリン含有ビニル系重合体成分(B)を含む難燃剤は、成分(B)の分散性を向上させる点からは、(単なる混合物ないし組成物であるよりも)空間的に互いに「絡み合った」構成を有することが好ましい。例えば、成分(B)が、成分(A)からなる構造の孔等の空隙内に存在することが好ましい。

【0019】このように空間的に互いに「絡み合った」構成を容易に実現可能な点からは、例えば、ポリオルガノシロキサン(成分A)のラテックスを調製し、次にリン含有の合成用単量体(成分(B)の原料)をポリオルガノシロキサンラテックス(成分A)のポリマー粒子に含浸させ、次いで前記リン含有の合成用単量体を重合することが好ましい。

【0020】このようなポリオルガノシロキサン成分(A)のラテックスの製造は、例えば米国特許第2891920号公報明細書、同第3294725号公報明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明の

* (グラフト交叉剤) 本発明において、必要に応じて使用できるグラフト交叉剤(I)としては、次式

一態様においては、例えば、オルガノシロキサンと架橋剤(I)、および所望によりグラフト交叉剤(I)の混合液とを、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザー等を用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸は、オルガノシロキサンの乳化剤として作用するのみならず重合開始剤としても作用し得るため、好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う際にポリマーをより安定に維持する点で効果があるため好ましい。

20 (リン含有ビニル系重合体成分(B)) 上記難燃剤を構成するリン含有ビニル系重合体成分(B)は、リンを含有するビニル系ポリマーである。リン含有の態様、またはビニル系ポリマーを構成する単量体の構造(例えば、脂肪族および/又は芳香族、直鎖状、環状)、ないしビニル系ポリマーの構造(例えば、ホモポリマー、コポリマー、およびコポリマーの種類)、分子量等は、特に制限されない。本発明に好適に使用可能なリン含有ビニル系重合体成分(B)は、例えば、リン含有重合単量体、架橋剤(II)およびグラフト交叉剤(II)を用いて合成することができる。

30 (リン含有単量体成分(B)) リン含有単量体成分としては、例えばジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、p-スチリルジフェニルホスフィン、ジエチルアリルホスホネート等を挙げることができる。

(架橋剤(II)) 架橋剤(II)としては、例えばエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、1、4-ブチレングリコールジメタクリレート等を挙げることができる。

40 (グラフト交叉剤(II)) グラフト交叉剤(II)としては、例えばアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等を挙げることができる。アリルメタクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤並びにグラフト交叉剤は単独で、または2種以上組合せて用いることができる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量は、リン含有ビニル系重合体成分(B)中、そのリン含有ビニル系重合体成分成分(B)の質量(架橋剤およびグラフ

ト交叉剤を含まない質量)を基準として、0.1~2.0質量%であることが好ましい。

(リン含有ビニル系重合体成分(B)の調製方法)リン含有ビニル系重合体成分(B)の調製方法は、特に限定されない。上記したように、ポリオルガノシロキサン成分(A)とリン含有ビニル系重合体成分(B)とが「絡み合った」構成とする点からは、例えば、まずポリオルガノシロキサン(A)を上記の方法で調製し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリの水溶液の添加によりポリオルガノシロキサン成分

(A)のラテックスを中和し、上記リン含有単量体成分、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサン粒子へ含浸させたのち、通常のラジカル重合開始剤を作用させて、リン含有ビニル系重合体を得ることが望ましい。

(ポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C))上記したように、本発明の難燃剤はポリオルガノシロキサン成分(A)とリン含有ビニル系重合体成分(B)とを少なくとも含むが、必要に応じて、更にポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)を含有していてもよい。このようにポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)を難燃剤の構成成分にすることにより、該難燃剤を樹脂に添加した際の樹脂組成物としての耐衝撃性を更に向上させることが容易となる。

【0021】リアクリル(メタ)アクリレート成分

(C)が本発明の難燃剤中に共存する態様は、特に制限されない。難燃剤からの成分(C)のブリードを効果的に抑制する点からは、成分(C)が、成分(A)および/又は(B)と、直接に、または他の成分を介して)化学的に結合していることが好ましい。ポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)の比率は、(A)+(B)+(C)の3成分の合計量を100質量%として、難燃剤を樹脂に添加した際の樹脂組成物としての難燃性、耐衝撃性の点から、成分(C)の下限が5質量%以上が好ましく、上限としては70質量%以下であることが好ましい。更に好ましくは成分(C)の下限として10質量%以上が好ましく、上限としては50質量%以下であることが好ましい。

(成分(C)共存の好ましい態様)このような態様において、ポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)と共存させるべきポリオルガノシロキサン成分(A)とリン含有ビニル系重合体成分(B)は、前述したように調製したものを使用することができる。

(成分(C)の好ましい調製法)ポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)は、例えば、以下に示すように、アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤(II)およびグラフト交叉剤(II)を用いて、好適に調製することができる。

【0022】このような態様に使用すべきアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレ

ト、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等を挙げることができる。中でも、特にn-ブチルアクリレートを使用的ことが好ましい。

【0023】この態様において使用される架橋剤(II)およびグラフト交叉剤(II)の合計の使用量は、リン含有ビニル系重合体成分(B)およびポリアルキル(メタ)アクリレート成分(C)合計量(架橋剤(II)およびグラフト交叉剤(II)を含まない質量)を基準として、0.1~2.0質量%であることが好ましい。

【0024】ポリアルキル(メタ)アクリレートの重合方法は特に限定されないが、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサンラテックス中へ架橋剤およびグラフト交叉剤を添加して、ポリオルガノシロキサン粒子へアルキルメタクリレートを含浸させたのち、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行う。

(グラフト共重合体)上記した乳化重合等により調製された難燃剤は、この難燃剤に対して更に1種または2種以上のビニル系単量体をグラフト重合して得られるグラフト共重合体とすることができる。本発明の難燃剤をグラフト共重合体とすることにより、該難燃剤を配合する対象(マトリクス)樹脂に対する難燃剤の分散性が向上するため、樹脂組成物としての成形外観および難燃性を更に向上させることができる。

【0025】この態様においてグラフト重合させるべきビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物；メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等の各種のビニル系単量体を挙げることができる。これらのビニル系単量体は単独で、または必要に応じて2種以上組合せて用いることができる。これらビニル系単量体のうちメタクリル酸エステルが好ましく、メチルメタクリレートが特に好ましい。

【0026】グラフト共重合体における上記複合ゴム(成分(A)+成分(B))と上記グラフト用ビニル系単量体の割合は、このグラフト共重合体全体(上記ビニル系単量体由来するポリマーを含まない)の量を100質量%として、難燃剤の樹脂に対する分散性と、樹脂組成物としての難燃性の点から、複合ゴムの量が下限として30質量%以上が好ましく、上限として95質量%以下であることが好ましい。更に複合ゴムの下限として

40質量%以上が好ましく、上限として90質量%以下であることが好ましい。

【0027】上記グラフト共重合体は、例えば、上記グラフト用ビニル系単量体を複合ゴムのラテックスに加え、ラジカル重合技術によって一段で、あるいは多段で重合させて得ることができる。このようにして得られたグラフト共重合体ラテックスは、好ましくは塩化カルシウムまたは酢酸カルシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固もしくはスプレードライ化することにより分離、回収することができる。

(樹脂への添加) 本発明の難燃剤は、通常は、樹脂に添加して使用できる。本発明の難燃剤を添加すべき樹脂の種類、態様等は特に制限されない。この際の使用量は、全樹脂組成物100質量部(難燃剤を除く質量)に対して、耐衝撃性と難燃性のバランスの点から、難燃剤の下限として2質量部以上が好ましく、上限として70質量部以下添加することが好ましい。更には難燃剤の下限として5質量%以上が好ましく、下限としては50質量%以下が好ましい。

【0028】本発明の難燃剤は、熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマーに添加した際に、これらの樹脂への難燃性付与効果が大きいため、特に有用である。

(熱可塑性樹脂) この際に好適に使用可能な熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマーのうち熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン

(PS)、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、(メタ)アクリル酸エステル・スチレン共重合体(MS)、スチレン・アクリロニトリル共重合体(SAN)、スチレン・無水マレイン酸共重合体(SMA)、ABS、ASA、AES等のスチレン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)等のアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂(PC)、ポリアミド系樹脂(PA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレートポリカーボネート(PBT)等のポリエステル系樹脂、(変性)ポリフェニレンエーテル系樹脂(PPE)、ポリオキシメチレン系樹脂(POM)、ポリスルホン系樹脂(PSO)、ポリアリレート系樹脂(PAr)、ポリフェニレンスルフィド系樹脂(PPS)、熱可塑性ポリウレタン系樹脂(PU)等のエンジニアリング樹脂、およびPC/ABS等のポリカーボネート系樹脂/スチレン系樹脂アロイ、PA/ABS等のポリアミド系樹脂/スチレン系樹脂アロイ、PA/PP等のポリアミド系樹脂/ポリオレフィン系樹脂アロイ、PC/PBT等のポリカーボネート系樹脂/ポリエステル系樹脂アロイ、PP/PE等のオレフィン系樹脂同士のアロイ、PPE/HIPS、PPE/PBT、PPE/PAT等の(変性)PPE系樹脂アロイ等を挙げることができる。これらの樹脂は単独で、または必要

に応じて、2種以上組み合わせることもできる。

(熱可塑性エラストマー) 本発明において用いる熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー(C)のうち熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー等を挙げることができ、これらは単独で、または必要に応じて、2種以上を組み合わせることもできる。

(難燃付与性) 本発明に係る特徴である難燃剤の難燃付与性は、樹脂(熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー等)の難燃性を向上させる機能を示す。この難燃付与性は、添加成分の有無による樹脂の燃焼性の差を測定することによって評価することができる。このような燃焼性の測定方法としては、例えば米国アンダーライターズラボラトリーズ(UL)の燃焼試験、UL94垂直試験等を挙げることができ、この試験における試験片の燃焼時間、ドリップ性および燃焼ランクにより評価することができる。

(樹脂組成物) 上記の難燃剤、および樹脂(例えば、熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー)からなる樹脂組成物は、通常、公知の混合混練方法にて混合し、得られた混合物を熔融混練する方法等により得ることができる。熔融混練する際には、押出機またはバンパリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の、通常の混練機等を用いることができる。

【0029】本発明の難燃性樹脂組成物は、そのまま成形品の製造原料に供することができるのみならず、樹脂(例えば、熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー)に難燃性を付与するためのマスターバッチ樹脂組成物としても使用することができる。また、更に必要に応じて染料、顔料、慣用の難燃剤、難燃助剤、安定剤、補強剤、充填剤等を添加することもできる。このうち、ポリテトラフルオロエチレンは、燃焼時のドリップ性を抑制させるための難燃助剤としても有用である。

【0030】本発明の難燃性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって目的の成形品とすることができる。本発明の難燃性樹脂組成物の用途は特に限定されないが、コネクタ、電線被覆材、ソケット等の各種電気電子部品、パソコン筐体、電池ケース、携帯電話ハウジング、プリンターハウジング、複写機筐体、ファクシミリハウジング等のOA機器、通信機器部品、各種建材部品、シート材、インパネ部品等の自動車内装部品、食器類、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エアコンハウジング等の家電部品、注射器、カテーテル等の医療部材等を挙げることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」とあるのは、全て質量部を意味する。

(物性の測定法) 各実施例、比較例での諸物性の測定法は次の方法による。

【0032】(1) 難燃性

米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ (UL) 規格の UL94 に規定されている垂直燃焼試験 (UL94 V) に準拠し、厚み 1.3 mm、1.6 mm の射出成形試験片を用いた燃焼試験時の燃焼時間および燃焼時のドリップ性にて評価した。

【0033】(2) アイゾット衝撃強度: ASTM D256 の方法による。(1/8" ノッチ付) (J/m)

実施例および比較例

(A) 複合ゴム系グラフト共重合体

製造例 1

(複合ゴム系グラフト共重合体 (A-1) の製造) テトラエトキシシラン 2 部、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン 0.5 部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン 97.5 部を混合し、シロキサン混合物 100 部を得た。

【0034】ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸をそれぞれ 1 部を溶解した蒸留水 200 部に、上記で得た混合シロキサン 100 部を加え、ホモミキサーにて 10,000 rpm で 5 分間予備撹拌した後、ホモジナイザーにより 30 MPa の圧力で乳化、分散させ、オルガノシロキサンラテックスを得た。この混合液をコンデンサーおよび撹拌翼を備えたセパラブルフラスコに移し、混合撹拌しながら 80℃ で 5 時間加熱した後 20℃ で放置し、48 時間後に水酸化ナトリウム水溶液でこのラテックスの pH を 7.4 に中和し、重合を完結させてポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

【0035】得られたポリオルガノシロキサンの重合率は 89.5 質量%であり、大塚電子 (株) 製 DLS700 型を用いて動的光散乱法により求めたポリオルガノシロキサンの平均粒子径は 0.16 μm であった。また、このラテックスをイソプロパノールで凝固乾燥し固形物を得た後、トルエンで 90℃、12 時間抽出してゲル含量を測定したところ 91.4 質量%であった。

【0036】上記で得たポリオルガノシロキサンラテックスを 250 部採取して撹拌機を備えたセパラブルフラスコに入れ、蒸留水 120 部、ホウ酸 0.36 部、炭酸ナトリウム 0.36 部を該フラスコに加え、窒素置換をしてから 70℃ に昇温し、リン含有メタアクリレート

(ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート) 10.0 部、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド 2.2 部の混合液を仕込み 30 分間撹拌し、この混合液をポリオルガノシロキサン粒子に浸透さ

せた。

【0037】次いで、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.006 部、ロンガリット 0.26 部および蒸留水 5 部の混合液を仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温 70℃ で 3 時間保持し重合を完了して複合ゴムラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、複合ゴムの平均粒子径を測定したところ 0.22 μm であった。

【0038】この複合ゴムラテックスに、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド 2.2 部とメチルメタクリレート 10 部との混合液を 70℃ にて 15 分間にわたり滴下し、その後 70℃ で 1 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、96.4 質量%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを酢酸カルシウム 5 質量%の熱水 200 部に滴下し、凝固、分離し洗浄した後 65℃ で 16 時間乾燥し、粉末状の複合ゴム系グラフト共重合体 A-1 を 96.9 部得た。

【0039】製造例 2~5

(複合ゴム系グラフト共重合体 (A-2~5) の製造) 上記 (A-1) で用いた仕込み組成に代えて、下記の表 1 に示す仕込み組成を用いた以外は A-1 と同様の方法で複合ゴム系グラフト共重合体 A-2、A-3、A-4、A-5 を得た。

【0040】製造例 6

(アクリル系グラフト共重合体 (A-6) の製造) 撹拌機を備えたセパラブルフラスコに蒸留水 295 部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部を加え、窒素置換をしてから 50℃ に昇温した。次いでこのフラスコに、n-ブチルアクリレート 87.3 部、アリルメタクリレート 1.7 部および tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.4 部の混合液を仕込み、30 分間撹拌した。

【0041】次いで、硫酸第一鉄 0.002 部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.006 部、ロンガリット 0.26 部および蒸留水 5 部の混合液を上記フラスコに仕込みラジカル重合を開始させ、その後内温 70℃ で 3 時間保持し重合を完了してラテックスを得た。このラテックスを一部採取し、平均粒子径を測定したところ 0.22 μm であった。

【0042】また、このラテックスを乾燥し固形物を得て、トルエンで 90℃、12 時間抽出し、ゲル含量を測定したところ 97.3 質量%であった。この複合ゴムラテックスに、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.06 部とメチルメタクリレート 10 部との混合液を 70℃ にて 15 分間にわたり滴下し、その後 70℃ で 1 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了した。メチルメタクリレートの重合率は、97.2 質量%であった。得られたグラフト共重合体ラテックスを酢酸カルシウム 5 質量%の熱水 200 部に滴下し、凝固、分離し洗浄

した後 65℃で 16 時間乾燥し、粉末状のアクリル系グラフト共重合体 A-4 を得た。

【0043】製造例 7

(ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (A-7) の製造) 製造例 1 で得たポリオルガノシロキサンラテックス 285 部に、tert-ブチルヒドロペルオキシド 0.06 部とメチルメタクリレート 10 部との混合液を 70℃にて 15 分間にわたり滴下し、その後 70℃で 4 時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完了し *

* た。メチルメタクリレートの重合率は、97.4%であった。

【0044】得られたグラフト共重合体ラテックスを酢酸カルシウム 5 質量%の熱水 200 部中に滴下し、凝固、分離し洗浄した後 65℃で 16 時間乾燥し、粉末状のポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 A-5 を得た。

【0045】

【表 1】

	PSi	P	BA	MMA	ST	AN
A-1	80	10	—	10	—	—
A-2	60	30	—	10	—	—
A-3	50	30	10	10	—	—
A-4	60	30	—	—	10	—
A-5	60	30	—	—	7.5	2.5
A-6	—	—	90	10	—	—
A-7	90	—	—	10	—	—

【0046】PSi：ポリオルガノシロキサン成分 (A)

P：リン含有ビニル系単量体 (大八化学 (株) 製 ジフェニル 2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート「商品名 MR-260」)

BA：ブチルアクリレート (混合物 100 質量%に対して 2 質量%のアリルメタクリレート含む)

MMA：メチルメタクリレート

ST：スチレン

AN：アクリロニトリル

実施例

下記の表 2 に示すように、PC 樹脂 (三菱エンブラ (株)「ユーピロン S2000F」) 100 質量部に対して、複合ゴムグラフト共重合体 (A-1~5) を配合し、押出機により押し出し、ペレットを調製した。

このペレットを用いて 75 t 射出成形機を用いて成形し (ペレット化および成形温度は 280℃にて成形)、得られた成形物について難燃性および耐衝撃性を評価した。

【0047】比較例

比較のために、表 2 に示すように、PC 樹脂 100 質量部に対して、複合ゴムグラフト共重合体ではないもの (A-6、7)、および市販のリン系難燃剤 (大八化学 (株) 製「TPP」「CR733S」) を添加したもの (比較例) を同様に評価した。「TPP」はモノマー型リン酸エステル、「CR733S」は縮合系リン酸エステルである。

【0048】

【表 2】

表2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PC		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
グラフト共重合体	A-1	10	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-2	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	A-3	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	A-4	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	A-5	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	A-6	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	A-7	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
市販品	リン系「TPP」	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	リン系「CR733S」	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
リン含量	%/全樹脂	0.08	0.04	0.11	0.11	0.11	0.11	—	—	—	0.45	0.52
IZOD強度	(1/8" J/m)	620	750	400	630	390	380	990	880	870	230	240
UL94V 1.6 mm	合計燃焼時間(秒)	32	39	21	45	30	31	150	290	120	67	63
	ドリップ本数(10本中の本数)	0	0	0	0	0	0	10	10	6	6	6
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	不合格	V-2	V-2	V-2
UL94V 1.3 mm	合計燃焼時間(秒)	36	45	29	50	35	38	140	314	156	75	90
	ドリップ本数(10本中の本数)	0	0	0	0	0	0	10	10	8	8	8
	判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格	不合格	V-2	V-2	V-2

【0049】 上述した実施例および比較例から、以下の20*た樹脂組成物であることいえる。
ことが判明した。

- (1) 本発明の樹脂組成物に関する実施例1～4の場合
は、成型品の厚み1.3～1.6mmでUL94/V-0の合格基準を満たす優れた難燃性を示す。
(2) したがって、本発明の樹脂組成物は、(環境負荷
がより低い) 低リン含量にて効果的に難燃性の付与され*

【0050】

【発明の効果】 上述したような構成を有する本発明の難燃剤は、樹脂（例えば、熱可塑性樹脂および/または熱可塑性エラストマー）に配合することにより、低リン含量にて前記樹脂の難燃性を向上させるという顕著な効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C08L 101/00

識別記号

FI
C08L 101/00

ターマコード' (参考)

(72) 発明者 伊藤 公一
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内
(72) 発明者 重光 英之
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

Fターム(参考) 4H028 AA42 AA46 BA03 BA06
4J002 AA01U BG03Z BG04Z BG05Z
BN17X BN17Y BQ00X CG00U
CP03W CP16W CP17W FD13W
FD13X GB01 GG01 GL00
GN00 GQ00 GQ01